

P



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 TOM11521PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05974	国際出願日 (日.月.年) 28. 10. 99	優先日 (日.月.年) 18. 03. 99
出願人 (氏名又は名称) 東 邦 レ ー ヨ ン 株 式 会 社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし
☒ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
I c t. C l ⁶ D 0 6 M 1 3 / 3 3 8, 1 1 / 7 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
I c t. C l ⁶ D 0 6 M 1 1 / 0 0 ~ 1 3 / 5 3 5

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
W P I / L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-325938, A (日本エクスラン株式会社), 10. 12月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-4
E	J P, 11-81130, A (東邦レーヨン株式会社), 26. 3月. 1999 (26. 03. 99), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11. 11. 99

国際調査報告の発送日 30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 中島庸子
 電話番号 03-3581-1101 内線 4 S 8416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-81130

(43)公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 13/338

D 0 6 M 13/338

D 0 1 F 6/18

D 0 1 F 6/18

Z

6/38

6/38

D 0 6 M 13/34

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-245930

(22)出願日

平成9年(1997) 8月28日

(71)出願人 000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72)発明者 高橋 捷

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー

ヨン株式会社研究所内

(72)発明者 松本 秀雄

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー

ヨン株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 架橋アクリル系吸湿繊維及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 飽和吸湿率10%以上、乾強度2.0g/d以上、膨潤度200%以下を有する架橋アクリル系吸湿繊維を提供すること。

【解決手段】 アクリル繊維にヒドラジン処理して架橋構造を導入し、次いで炭酸ナトリウムを用いて加水分解する方法により、窒素含有率を15~20重量%にコントロールして、20℃、65%RHにおける飽和吸湿率が10重量%以上、水膨潤度200重量%以下、乾強度が2.0g/d以上の架橋アクリル系吸湿繊維を得ることができる。また、この繊維はカード掛け等の加工性に優れたものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】繊維中の窒素含有率が15～20重量%で、乾強度が2.0g/d以上、20℃、65%RHにおける飽和吸湿率が10重量%以上、水膨潤度が200重量%以下である架橋アクリル系吸湿繊維。

【請求項2】アクリル繊維にヒドラジンをを用いて窒素含有率の増加が0.1～1.0重量%となるよう架橋構造を導入し、次いで、炭酸ナトリウムを用いて加水分解することを特徴とする、請求項1記載の架橋アクリル系吸湿繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができ、低膨潤で、且つカード掛け等の加工に耐える架橋アクリル系吸湿繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アクリル系繊維は最も汎用されている合成繊維の一種であり、通常の市販アクリル系繊維の吸湿率は1～2重量%程度と、コットンなどの天然繊維に比べ低いものである。

【0003】このようなアクリル系繊維について吸湿・放湿を繰り返し行うことができ、衣料、寝装分野への適用が可能な繊維素材が求められる。

【0004】アクリル系繊維へのヒドラジンによる架橋構造の導入は、特開昭50-18573等により提案されており、公知の技術である。また、吸湿・放湿性付与のために、ヒドラジン架橋処理後の繊維中に残存するニトリル基をカルボキシル基又はカルボキシル基の金属塩に変換することによって架橋アクリル系吸湿繊維とすることが、特開平5-132858、特開平9-59872等において提案されている。

【0005】この架橋アクリル系吸湿繊維は、20℃、65%RHでの飽和吸湿率が25～50重量%と非常に高い吸湿能力を示すものである。

【0006】しかし、高吸湿性を備え且つ吸湿後の膨潤性を抑える為、アクリロニトリルのニトリル基をヒドラジンにより架橋及びアルカリ金属水酸化物により加水分解するものであるが、この課程での反応条件が過酷であり、その結果、元来の繊維強度を著しく低下させるため、通常衣料用に供給されているアクリル系繊維を出発原料繊維に使用した場合、得られる吸湿繊維の乾強度は2.0g/d未満となり、紡績性特に紡績工程のカーディング時にスライバー切れが発生し易く、実質的に紡績工程に供することが出来ない。

【0007】更に、このような架橋アクリル系吸湿繊維が市販されているが、原料繊維には存在したアクリロニトリル成分のニトリル基は、赤外分光分析法の吸収スペクトルによると消失変性されている。

【0008】架橋アクリル系吸湿繊維の高強度化のため

には、出発原料繊維として超高分子量のアクリル重合体を使用した高強度アクリル繊維を使用する方法があるが、この方法によると、原料繊維自体が高価になるという問題点を含んでいる。

【0009】即ち超高分子量の重合体の紡糸には、乾湿式などの紡糸法を採用しなければならず、このような紡糸方法は特殊なもので生産効率が悪いと生産量も低く、コスト高になる。

【0010】

- 10 【発明が解決しようとする問題点】架橋化及びアルカリ処理に供される出発原料繊維として、通常の汎用されているアクリル繊維が使用できれば、より廉価に架橋アクリル系吸湿繊維を供給することができ、需要の増大、製品の多様化にとって有用である。

【0011】また、繊維の高強度化を図ることが出来れば、紡績性が改良され、用途の拡大が期待できる。本発明の目的は、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができ、吸湿後の形態安定性に優れ、且つカード掛け等の加工に耐える架橋アクリル系吸湿繊維及び、その製造法を提供することにある。別の目的は、通常の汎用アクリル系繊維を使用しても、十分な性能を有する架橋アクリル系吸湿繊維を廉価に提供するものである。

【0012】

【問題を解決するための手段】請求項1、繊維中の窒素含有率が15～20重量%で、乾強度が2.0g/d以上、20℃、65%RHにおける飽和吸湿率10重量%以上、水膨潤度200重量%以下である架橋アクリル系吸湿繊維。

- 30 【0013】請求項2、アクリル繊維にヒドラジンをを用いて窒素含有率の増加が0.1～1.0重量%となるよう架橋構造を導入し、次いで、炭酸ナトリウムを用いて加水分解することを特徴とする、請求項1記載の架橋アクリル系吸湿繊維の製造法。

【0014】本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、従来の低強度化が改善され、優れた加工性を有する架橋アクリル系吸湿繊維である。また、本発明法では、汎用のアクリル系繊維を出発原料として使用し、架橋アクリル系吸湿繊維を得る事が可能であり、低コストで商品化することが出来る。もちろん、高強度アクリル繊維、超高分子量のアクリル繊維等も使用することは出来る。

- 40 【0015】本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、ヒドラジン架橋による繊維中の窒素含有率の増加を0.1～1.0重量%にコントロールし、次いで、加水分解処理後の窒素含有率を15～20重量%にすることにより得られる。それに対して、従来法では、ヒドラジン架橋時に窒素含有率の増加を1.0～8.0重量%とし、最終的に得られた繊維の窒素含有率は10重量%程度まで減少させている。

- 50 【0016】さらに本発明繊維は、赤外分光分析の吸収スペクトルによってアクリロニトリル成分のニトリル基

THIS PAGE BLANK (USPTO)

を検知することができるが、従来品では検知できない。すなわち、本発明繊維が高い窒素含有率を示すのは、残存するニトリル基によることをあらわしている。このように、ニトリル基を残存させることで、乾強度が2.0 g/d以上で、カード掛け等の加工に耐える紡績性に優れた繊維が得られる。

【0017】本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、次のようにして得ることが出来る。アクリル繊維にヒドラジンを用いて、窒素含有率が0.1～1.0重量%増加するよう架橋処理する。次いで、炭酸ナトリウムを用いて、窒素含有率が15～20重量%となるよう加水分解処理を行う。

【0018】ここで窒素含有率の増加量は、重合体に含まれる窒素の含有量自体を示し、元素分析によって求められる窒素の比の増加量である。

【0019】本発明で使用される出発原料のアクリル繊維としては、アクリロニトリル単独又は他のモノマーとの共重合体であり、アクリロニトリルを70重量%以上、好ましくは80重量%以上含むものであり、窒素含有率としては、18～26重量%である。

【0020】共重合成分のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸又はこれらの塩類、エステル類、アクリルアミド、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、等及びこれらの組み合わせが挙げられ、通常使用されているコモノマー類であり特に制限されない。

【0021】また、本発明の出発原料のアクリル繊維は、通常市販されている汎用のアクリル繊維が使用されるが、産業用途に開発された高強度タイプ等の特殊アクリル繊維を用いることも出来る。

【0022】繊維の特性は、乾強度 2.5～15.0 g/d のものが使用出来る。特に好ましくは、3.0～8.0 g/d である。繊維の太さは、特に制限されないが1～5デニール程度が好ましい。

【0023】出発アクリル繊維へのヒドラジン処理による架橋構造の導入は、繊維中の窒素含有率の増加が0.1～1.0重量%となる条件であれば、如何なる方法も採用することが出来る。この窒素含有率の増加は、ニトリル基の架橋の度合いを示す指標として認識される。

【0024】ヒドラジンは、水溶液で使用され、水溶液濃度を0.5～5.0重量%に調整したものを使用するのが良く、特に好ましくは、2.0～5.0重量%である。水溶液濃度が0.5重量%未満だと窒素含有率の増加が0.1重量%に達し難くなる。一方、5.0重量%以上の場合は窒素含有率の増加が1.0重量%を越え易くなる。処理温度85～100℃で3～6時間の範囲にて処理する方法が、安全性、取扱性の面から望ましい。処理は加圧下で行う必要はないが、特に禁止するものではない。処理の温度及び時間は、繊維の窒素増加量が所定

の範囲になるように調製して行われる。使用するヒドラジンは、無水ヒドラジン、水化ヒドラジン等何れのものでも使用でき、特に制限はない。

【0025】なお、窒素含有率の増加が0.1重量%に満たない場合は、後の加水分解処理後に得られた繊維の膨潤性が大きくなり、実用上問題となる。一方、1.0重量%を越えた場合、水膨潤度は200重量%以下となるが、最終的に満足する繊維強度が得られない。

【0026】上記の条件にて架橋処理を行った繊維は次いで、加水分解処理を行い残存ニトリル基の一部をカルボキシル基又はアミド基に変性する。

【0027】ニトリル基の加水分解処理は炭酸ナトリウム濃度を5～30重量%、好ましくは、10～20重量%に調整した水溶液で行う。

【0028】水溶液濃度が5重量%以下の場合、加水分解が十分に行われ難い。一方、30重量%以上の場合には特に製造上の問題はないが、安全性の面から好ましくない。

【0029】加水分解処理後の繊維の窒素含有率を15～20重量%にコントロールするには、10～20重量%の炭酸ナトリウム水溶液で、温度80～100℃で1～3時間の範囲で処理する方法が望ましい。

【0030】なお、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いた場合は、加水分解条件が過酷で、反応をコントロールすることが困難である。そのため、ニトリル基が実質的に消失し、目的とする窒素含有率に到達せず、繊維の強度、膨潤性等において目的とする性能が得られないが、本発明により得られた最終吸湿繊維の赤外分光分析法吸収スペクトルにはニトリル基の吸収が認められる。

【0031】

【発明の効果】本発明による製造方法で得られた架橋アクリル系吸湿繊維は、乾強度2.0 g/d以上を有し、紡績性に優れており、しかも、20℃65%RHでの飽和吸湿率10重量%以上であるにも拘わらず、水膨潤度200%以下の特性を有するため、衣料、寝装分野への幅広い適用が可能となった。

【実施例】以下に本発明を具体的に説明する。実施例中の「%」とあるのは、断りのない限り「重量%」である。また、窒素含有率(%)、吸湿率(%)、水膨潤度(%)、カード性は、以下の方法により求めたものである。

【0032】(1) 窒素含有率(%)

元素分析にて求めた。なお、窒素含有率の増加とは、ヒドラジン架橋後の繊維の窒素含有率(%)と原料繊維の窒素含有率(%)の差である。

【0033】(2) 吸湿率(%)

試料繊維を105℃、2時間乾燥させ、重量(W1)を測定する。次に、該試料を20℃65%RHの恒温槽に恒量になるまで入れておき、重量(W2)を測定し、次

THIS PAGE BLANK (USPTO)

式により吸湿率を求めた。

【0034】

吸湿率(%) = {(W2-W1)/W1} × 100

【0035】(3) 水膨潤度(%)

試料繊維を25℃純水中に24時間浸漬後、遠心脱水機(国産遠心機株式会社製 H-100F2使用、3000rpm×5分)により、付着水を除去し、重量(W3)を測定する。次に105℃の熱風乾燥機にて恒量になるまで乾燥させ、重量(W4)を測定し、次式により水膨潤度を求めた。

【0036】

水膨潤度(%) = {(W3-W4)/W4} × 100

【0037】(4) カード性

試料繊維を10gをカード機(大和機工製 C-200 *

* 使用)へ投入し、開繊性、脱落状態、単繊維切れを目視により判定する。

【0038】カード性評価 良好 ○>△>× 不良

【実施例1～3、比較例1～5】アクリロニトリル89.6%、アクリル酸メチル9.5%、メタアリルスルホン酸ソーダ0.9%の共重合体よりなる、単繊維デニール5.0d、単繊維強度3.5g/dの市販アクリル系繊維を原料繊維1として用いた。この繊維の窒素含有率は23.7%であった。

10 【0039】該原料繊維1を表1の条件により架橋、加水分解処理し、水洗、乾燥の後、得られた吸湿繊維の各性能を測定した。

【0040】

【表1】

	ヒドラジン処理 % °C Hr			窒素増加量 %	加水分解処理 種類 % °C Hr			膨潤度 %	強度 g/d	吸湿率 %	窒素含有量 %	カード性	
実施例1	5	98	5	0.9	Na ₂ CO ₃	10	96	2	108	2.4	19.0	17.6	○
実施例2	2	99	5	0.4	Na ₂ CO ₃	10	98	2	114	2.1	10.4	18.6	○
実施例3	1	99	5	0.1	Na ₂ CO ₃	10	98	2	160	2.0	14.7	18.9	○
比較例1	0.2	98	5	0.05	Na ₂ CO ₃	10	96	2	220	1.6	9.8	19.8	×
比較例2	20	97	5	3.8	Na ₂ CO ₃	10	98	2	43	1.6	14.4	22.5	△
比較例3	5	98	5	0.9	NaOH	10	98	2	356	—	—	5.1	×
比較例4	1	99	5	0.1	NaOH	10	98	2	1400	—	—	4.4	×
比較例5	10	98	5	1.3	NaOH	10	96	2	197	0.7	25.2	6.3	△

【0041】実施例1～3の繊維は、吸湿性と低膨潤度、且つ高い繊維強度を両立しており、カード掛けにも十分耐えるものであった。

【0042】それに対し、ヒドラジンによる架橋が少ない比較例1の繊維は、水膨潤度が大きくなり、繊維強度も低下した。

【0043】ヒドラジン濃度の高い比較例2の繊維では、吸湿性、水膨潤度は満足するものの、十分な繊維強度が得られない。

【0044】比較例3、4に挙げたヒドラジン処理と水酸化ナトリウムの組み合わせでは、繊維は大きく膨潤し、目的とする繊維は得られなかった。

【0045】比較例5の繊維では、吸湿率は高いが、窒素含有率の増加が1.0%以上のため、十分な繊維強度が得られなかった。

※【実施例4】実施例1の繊維1gを温度・湿度の異なる2つのデシケータへ交互に入れ、試料繊維の吸湿率を測定したところ、図1に示すように、吸・放湿を繰り返すことが確認された。

【0046】

40 【実施例5、比較例6、7】アクリロニトリル95.0%、アクリル酸メチル5.0%の共重合体よりなる単繊維デニール1.0d、単繊維強度6.6g/dのアクリル系繊維を原料繊維2とした。この繊維の窒素含有率は25.1%であった。

【0047】該原料繊維2を表2の条件に従って処理し、水洗、乾燥後に得られた繊維の各性能を測定した。

【0048】

【表2】

※

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	ヒド ラ ジ ン 処 理 % °C Hr	窒素増加量 %	加水分解処理 種類 % °C Hr	膨潤度 %	強度 g/d	吸湿率 %	窒素含有量 %	カード性
実施例5	2 98 5	1.0	Na ₂ CO ₃ , 10 96 2	103	2.0	23.8	17.5	○
比較例6	2 98 5	1.0	Na ₂ CO ₃ , 10 97 1	31	3.0	5.9	23.6	○
比較例7	5 98 5	1.8	Na ₂ CO ₃ , 10 96 2	88	1.3	25.8	17.6	△

【0049】実施例5の繊維は、高い吸湿性と低膨潤性を両立し、強度、カード性も満足するものである。

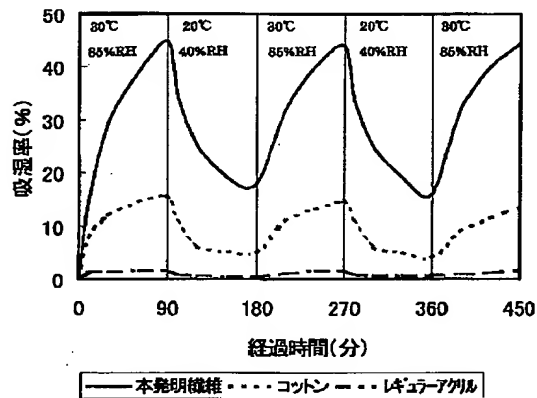
【0050】それに対し、加水分解の十分でない比較例6の繊維は、強度は高いものの、十分な吸湿率が得られていない。また、ヒドラジン架橋による窒素含有率の増 *

* 加の大きい比較例8の繊維は、吸湿率が高いものの、十分な強度が得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明繊維の吸湿率曲線

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

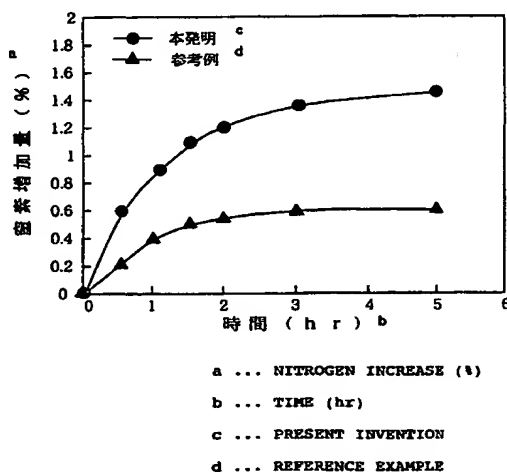


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 D06M 13/338, 11/76	A1	(11) 国際公開番号 WO00/55417
		(43) 国際公開日 2000年9月21日(21.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05974		(81) 指定国 CA, CN, KR, NO, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年10月28日(28.10.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平11/74332 1999年3月18日(18.03.99) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東邦レーヨン株式会社(TOHO RAYON CO., LTD.)(JP/JP) 〒103-8247 東京都中央区日本橋三丁目3番9号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 高橋 捷(TAKAHASHI, Hayashi)(JP/JP) 松本秀雄(MATSUMOTO, Hideo)(JP/JP) 〒411-8720 静岡県駿東郡長泉町上土狩234番地 東邦レーヨン株式会社 研究所内 Shizuoka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 光来出良彦(MITSUKUDE, Yoshihiko) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2-1 T金井ビル Tokyo, (JP)		

(54)Title: CROSSLINKED ACRYLIC HYGROSCOPIC FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 架橋アクリル系吸湿繊維及びその製造方法



(57) Abstract

A process which can yield a crosslinked acrylic hygroscopic fiber having sufficient performance with respect to moisture absorption/release and in which the amounts of chemicals (hydrazine, sodium carbonate, etc.) used for crosslinking and hydrolysis can be reduced and the time required for these treatments can be shortened. The process comprises crosslinking and hydrolyzing an acrylic fiber made of a polymer containing 1 to 5 wt.% comonomer units having an acid group.

架橋処理及び加水分解処理のための薬液（ヒドラジンと炭酸ナトリウム等）量を減少させ、処理時間の短縮ができ、十分な吸湿・放湿性能を有する架橋アクリル系吸湿繊維を得ることができる製造方法及び架橋アクリル系吸湿繊維を提供することを目的とする。アクリル繊維を架橋処理及び加水分解処理して架橋アクリル系吸湿繊維を製造する際に、モノマー成分として酸性基を有するモノマーを1～5重量%含有する重合体からなるアクリル繊維を被処理原料繊維として使用する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

架橋アクリル系吸湿繊維及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができる架橋アクリル系吸湿繊維に関するものである。更に詳しくは、原料アクリル系繊維として1重量%以上の酸性モノマー含有アクリル系繊維を使用することにより効率的に高品位の架橋アクリル系吸湿繊維を得る方法及びこのような方法によって得られた架橋アクリル系吸湿繊維に関するものである。

背景技術

アクリル系繊維は、最も汎用されている合繊繊維の一種であり、通常在市販アクリル系繊維の吸湿率は1～2%程度と、木綿や羊毛などの天然繊維に比べて低い。このようなアクリル系繊維について吸湿・放湿を繰り返し行うことができ、衣料、寝装分野への適用が可能な繊維素材が求められている。

アクリル系繊維に吸湿・放湿性を付与する目的で、アクリル系繊維をヒドラジンで架橋処理した後、該繊維中に残存するニトリル基をアルカリ金属水酸化物で加水分解して、カルボキシル基又はカルボキシル基の金属塩に変換することにより、吸湿・放湿性が付与された架橋アクリル系吸湿繊維とすることが、特開平2-91271号公報、或いは特開平5-132858号公報等において提案されている。

前記従来の架橋アクリル系吸湿繊維は、20℃、65%RHでの飽和吸湿率が25～50%、水膨潤度150～300%と高い値を

示している。

ところで、アクリル系繊維は一般に、アクリロニトリルを主成分とし、他にコモノマー成分として、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等のビニルモノマー、スチレン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド等の中性コモノマー；或いは(メタ)アリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸含有コモノマー及びこれらの塩類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有コモノマー及びこれらの塩類等の酸性コモノマー；或いはビニルピリジン、メチルビニルピリジン等の塩基性コモノマーと共重合して得られることが知られている。

アクリル系繊維に使用されるこのようなコモノマーは、アクリル系繊維製造時の紡糸性改良、製品の特性改良目的で使用される。これらのコモノマーの内、酸性基含有コモノマー及びこれらの塩類、特にスルホン酸含有コモノマー及びこれらの塩類は、アクリル系繊維の染色性等を改良する目的で一般的に使用されており、通常は1重量%未満の比で共重合されている。

このような酸性基含有コモノマー成分は、従来、染色性を向上させるために使用されているが、1%重量以上多く含んでも染色性はそれ以上向上することはない。このため、一般の衣料用アクリル系繊維は、アクリロニトリル成分を80重量%以上含み、1重量%以下の染色性改良コモノマー(即ち、酸性基含有コモノマー)と中性コモノマーとを含む共重合体を使用されている。

前記従来の方法による架橋処理は、通常汎用アクリル系繊維を処理の対象としているため、酸性基含有コモノマー含有量は通常1重量%未満と少ないものである。このような汎用アクリル系繊維に対して、架橋処理を行うのにヒドラジン濃度は被処理繊維に対して

0. 5 ～ 3 倍の水溶液、即ち、5 ～ 3 0 重量%水溶液（浴比 1 : 1 0）を用い、例えば、温度 9 8 ℃の高温条件下で 3 ～ 1 0 時間の長時間の処理が必要であった。

5 このように前記従来の吸湿・放湿性が付与された架橋アクリル系吸湿繊維は、架橋処理及び加水分解処理は過酷な反応条件、即ち、高い処理温度の下で処理時間が長いと言った過酷な反応条件を要するという問題があり、且つ使用する薬液（ヒドラジンとアルカリ金属水酸化物等）の使用量が多く、反応大過剰の薬液を繊維に供給しなければならず、得られた繊維はコスト高であるという問題を含んでいた。

10 また、前記従来の吸湿・放湿性が付与された架橋アクリル系吸湿繊維は、前記のとおり水膨潤度が高い（1 5 0 ～ 3 0 0 %）ので、吸湿後（あるいは吸水後）の形態保持性が劣るという問題が顕著であり、形態安定性が求められる用途への適用は困難であるという問題を有していた。

一方、架橋と加水分解反応を同時に行うことにより吸湿・放湿性付与のための処理時間を短縮することが出来ることは、例えば、特開平 2 - 9 1 2 7 1 号公報により知られていた。

20 しかし、架橋と加水分解反応を同時に行う従来の方法だと架橋の反応速度が遅いため、架橋反応が律速となる。例えば、窒素増加量 = 0. 6 %の架橋度を得るためには、ヒドラジン濃度 2 %（浴比 1 : 1 0）で、架橋反応に 5 時間（9 8 ℃）が必要であった。

25 このように、架橋処理に使用するヒドラジンの濃度が低濃度（例えば、2 %程度）であると、架橋度を目的の範囲にする為に長時間を要し、加水分解が必要以上に進む結果、アルカリ金属水酸化物の反応が過酷であるので、得られた吸湿繊維の膨潤度が増大し、強度も低下するという問題があった。

このような問題を回避するために、ヒドラジン濃度を高めて（例えば、５％以上で）、或いは処理温度をアップさせて（例えば、９８℃以上で）、架橋処理時間を短縮（２時間程度に）することにより、架橋度を高める方法があるが、該方法は、架橋処理及び加水分解処理のための薬液（ヒドラジンと炭酸ナトリウム等）量が増大するという問題や、或いは処理温度アップに要するエネルギーが増大するという問題があった。

そこで、本発明の目的は、特定の原料繊維を使用することにより、架橋処理及び加水分解処理のための薬液（ヒドラジンと炭酸ナトリウム等）量を減少させ、処理時間の短縮ができ、十分な吸湿・放湿性能を有する架橋アクリル系吸湿繊維を得ることができる製造方法及び架橋アクリル系吸湿繊維を廉価に提供することにある。

さらに本発明の別の目的は、前記目的に付加して、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができ、吸湿後の形態安定性に優れる架橋アクリル系吸湿繊維及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、酸性基を有するモノマー１重量％以上乃至５重量％以内を含むアクリル系共重合体からなるアクリル系繊維にヒドラジン化合物による架橋処理及び炭酸ナトリウムによる加水分解処理を行うことにより得られた架橋アクリル系吸湿繊維、及びその製造方法である。

本発明の架橋アクリル系吸湿繊維の製造方法によれば、ヒドラジン化合物による架橋処理及び炭酸ナトリウムによる加水分解処理において、これらの薬液の減少と処理時間の短縮が可能となり、しかも水膨潤度の低い架橋アクリル系吸湿繊維が得られる特徴を有する。

本発明の架橋アクリル系吸湿繊維の製造方法において、処理の対象とされるアクリル系繊維は、モノマー成分として酸性基を有するモノマーが1～5重量%含まれているので、架橋及び加水分解の反応が促進される特徴を有する。

- 5 本発明者らは、酸性基含有モノマーの濃度別に、ヒドラジン濃度と窒素物含有量（架橋の程度）との関係、或いは処理時間と窒素物含有量（架橋の程度）の検討を行った。その結果、酸性基含有モノマーを1重量%以上含む共重体からのアクリル系繊維を使用すると、ヒドラジン濃度0.5重量%以上乃至5.0重量%以内の水溶液（浴比1：10）を用いて、温度98℃下で、0.5～2時間の架橋処理を行うことにより、十分に本発明の目的を達成することができる。

ここでヒドラジン濃度とは、前記したヒドラジン化合物の内のヒドラジン成分の濃度をいう。

- 15 前記酸性基含有モノマーの含有量が5重量%を超えると、酸性基含有モノマーの特性として、湿式紡糸時の凝固性低下及びこれに伴う接着糸を生じ、また共重合体の耐熱性が極端に低下するので好ましくはない。

- 20 酸性基含有モノマー以外のモノマー成分を含む場合は、モノマー量の総計が20重量%未満となるよう調製し、アクリロニトリル成分を少なくとも80重量%以上含む事が好ましい。アクリロニトリル成分の含量が80重量%未満となると、共重合体のニトリル基が減少するため、架橋及び加水分解反応が遅れるので好ましくない。

- 25 本発明において酸性基を有するモノマー1～5重量%を含むアクリロニトリル系共重合体からなるアクリル系繊維に、ヒドラジン化合物を用いて窒素含有量の増加が0.4～2.0%となるように

架橋構造を導入し、且つ炭酸ナトリウムによる加水分解反応でカルボキシル基量が、 $0.6 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ となるようにコントロールすることにより、 20°C 、 $65\% \text{ RH}$ での飽和吸湿率が 15% 以上乃至 50% 以内、水膨潤度 10% 以上乃至 100% 以下の性能を有する架橋アクリル系吸湿繊維を製造することができる。

本発明で酸性基を有するモノマーとは、アクリロニトリルと共重合できる酸性基を有する通常使用されているビニルモノマーであり、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有する化合物又はその塩類、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸等のスルホン酸基を有する化合物又はその塩類が挙げられる。

被処理原料としてのアクリル系繊維の乾強度は、 $3 \sim 10 \text{ g/d}$ のものが使用できるが、吸湿繊維 2 g/d 以上を得ようとするれば、被処理原料の乾強度は $5 \sim 10 \text{ g/d}$ が好ましい。また、被処理原料としての繊維の太さは、汎用アクリル系繊維に使用されている $1 \sim 15$ デニール（d）程度が繊維物性と吸湿繊維の加工性バランスがとれていて好ましい。

本発明におけるアクリル系繊維の架橋処理はヒドラジン化合物を使用することが望ましい。この処理による架橋条件は、繊維中の窒素増加量が $0.4 \sim 2.0\%$ となるような条件を採用することができる。

ここで用いるヒドラジン化合物は、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、水加ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等何れをも使用でき、特に制限はない。

加水分解処理は、炭酸ナトリウムを使用し、カルボキシル基量を $0.6 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ にコントロールすることが望ましい。

炭酸ナトリウムによる加水分解の反応速度は、モノマーの種類には殆ど影響されないが、本発明者等は、鋭意検討した結果、架橋度が増大すると、加水分解速度も促進されることを見出した。即ち、架橋が充分に行われれば、結果として炭酸ナトリウムの使用量の減少及び処理時間の短縮にも有効である。

加水分解処理には、アルカリ金属水酸化物を使用することが知られているが、アルカリ金属水酸化物を使用すると、反応が過酷となり繊維の水膨潤度を100%以下に小さくすることが困難となる。このため、炭酸ナトリウムを使用することは、反応を緩慢にし、水膨潤度を100%以下に達成することができるので好ましい。

アクリル系繊維の架橋処理と加水分解処理とを同時に行ってもよいし、或いは架橋処理の後に、加水分解処理を行ってもよい。

本発明の如く被処理原料のアクリル系繊維における酸性モノマー成分の量が1重量%以上乃至5重量%以内のとき、酸性モノマーを含まないアクリル系繊維に比較して、本発明のアクリル系繊維は架橋反応が促進されるため、従来と同等な架橋度の架橋アクリル系吸湿繊維を得るのに、本発明ではヒドラジンの使用量及び処理時間を減少することができる。

本発明方法によれば、前記のとおり架橋反応が促進されるため架橋に要する処理時間が大幅に短縮され、例えば、ヒドラジン濃度2%（浴比1：10）、炭酸ナトリウム10%、98℃の処理において、1時間以上で吸湿繊維が得られる。

図面の簡単な説明

図1は、ヒドラジン濃度が一定の場合についての処理時間と窒素増加量との関係を示すグラフである。

図2は、ヒドラジン濃度を変えた場合についてのヒドラジン濃度

と、架橋反応による窒素増加量の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を具体的に説明する。実施例中の「％」とあるのは
5、断りない限り「重量％」である。また、窒素含有率の増加、カルボキシル基量、吸湿率、水膨潤度は以下の方法により求めたものである。

(1) 窒素含有率の増加 (％)

元素分析にて、ヒドラジン架橋処理後の繊維の窒素含有率 (％)
10 と原料繊維の窒素含有率 (％) を求め、その差を窒素含有率の増加とした。

(2) カルボキシル基量 (mmol / g)

十分に乾燥した試料約 1 g を精秤し (X g)、200 ml の水を加えた後、1 N 塩酸水溶液を加え pH 2 にする。次いで、1 N 苛性
15 ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。この滴定曲線よりカルボキシル基に消費された苛性ソーダ水溶液の消費量 (Y ml) を求め、次式によってカルボキシル基量とした。

$$\text{カルボキシル基量 (mmol / g)} = Y / X$$

(3) 吸湿率 (％)

20 試料繊維を 105℃、2 時間乾燥させ、重量 (W₁) を測定する。次に、該試料繊維を 20℃、65% RH の恒温槽に恒量になるまで入れておき、重量 (W₂) を測定し、次式により吸湿率を求めた。

$$\text{吸湿率 (％)} = \{ (W_2 - W_1) / W_1 \} \times 100$$

25 (4) 水膨潤度 (％)

試料繊維を 25℃ 純水中に 24 時間浸漬後、遠心脱水機 (国産遠心機 (株) 製 H-100F2 (商品名) を使用し、3000 rpm

× 5 分により、付着水を除去し、重量 (W_3) を測定した。次に 105℃の熱風乾燥機にて恒量になるまで、乾燥させ、重量 (W_4) を測定し、次式により水膨潤度を求めた。

$$\text{水膨潤度 (\%)} = I (W_3 - W_4) / W_4 \times 100$$

5 実施例 1

アクリロニトリルと各種中性モノマー及び酸性モノマーの比率を下記の表 1 に示す種々の比率とした種々のアクリル系原料を用意し、塩化亜鉛水溶液中で溶液重合させ、紡糸原液を作製した。これを常法に従って湿式紡糸を行い、単繊維デニール 1.5 d の被処理原料繊維としての種々のアクリル系繊維を得た。

この被処理原料繊維 100 g を水加ヒドラジン (NH_2NH_2 として) 2% 水溶液中 (浴比 1 : 10) で 98℃×1 時間の架橋処理を行った。架橋後のアクリル系繊維を元素分析にて繊維の窒素含有率を測定し、その値を下記の表 1 に示した。

次に、架橋後の各アクリル系繊維を炭酸ナトリウム 10% 水溶液中 (浴比 1 : 10) で、98℃×1 時間の加水分解処理を行い、繊維のカルボキシル基量を測定し、その値を下記の表 1 に示した。

更に、加水分解後の各アクリル系繊維については、水洗乾燥後 20℃, 65% における飽和吸湿率及び、水膨潤度を測定し、それらの値を下記の表 1 に示した。

表 1 において、実験 No. 1 はアクリロニトリル (AN) ホモポリマーを示し、実験 No. 2～5 は AN とアクリル酸メチル (MA)、実験 No. 6～9 は AN と酢酸ビニル (VAc)、実験 No. 10～13 は AN とアクリルアミド (AAm)、実験 No. 14～17 は AN とイタコン酸 (IA)、実験 No. 18～21 は AN とアクリル酸 (AA)、実験 No. 22～25 は AN とメタクリル酸 (MAA)、実験 No. 26～29 は AN とメタアリルスルホン酸

ソーダ（MAS）の各共重合体を示す。

表 1

実験No	共重合体組成 (%)	紡糸性	架橋窒素 増加量 (%)	加水分解 -COOX (mmol/g)	吸湿率 (%)	水膨潤度 (%)	
5	1(参考例)	AN = 100	○	0.4	0.4	7	43
	2(参考例)	AN/MA=99/1	○	0.4	0.4	7	45
	3(参考例)	AN/MA=97/3	○	0.3	0.5	9	52
	4(参考例)	AN/MA=95/5	○	0.3	0.5	9	48
	5(参考例)	AN/MA=90/10	○	0.4	0.5	9	60
10	6(参考例)	AN/VAc=99/1	○	0.3	0.4	9	40
	7(参考例)	AN/VAc=97/3	○	0.3	0.5	10	62
	8(参考例)	AN/VAc=95/5	○	0.3	0.5	10	78
	9(参考例)	AN/VAc=90/10	○	0.3	0.6	13	79
	10(参考例)	AN/AAm=99/1	○	0.2	0.4	9	108
15	11(参考例)	AN/AAm=97/3	○	0.2	0.5	11	114
	12(参考例)	AN/AAm=95/5	○	0.2	0.6	13	160
	13(参考例)	AN/AAm=93/7	×	—	—	—	—
	14(本発明)	AN/IA=99/1	○	0.7	0.9	20	38
	15(本発明)	AN/IA=97/3	○	1.1	1.5	29	57
20	16(本発明)	AN/IA=95/5	△	1.2	2.2	32	67
	17(参考例)	AN/IA=93/7	×	—	—	—	—
	18(本発明)	AN/AA=99/1	○	0.6	0.7	18	77
	19(本発明)	AN/AA=97/3	○	0.9	1.1	22	88
	20(本発明)	AN/AA=95/5	○	1.1	1.5	28	89
25	21(参考例)	AN/AA=93/7	×	—	—	—	—
	22(本発明)	AN/MAA=99/1	○	0.7	0.9	21	76
	23(本発明)	AN/MAA=97/3	○	0.9	1.3	25	84
	24(本発明)	AN/MAA=95/5	△	1.3	2.0	30	98
	25(参考例)	AN/MAA=93/7	×	—	—	—	—
25	26(本発明)	AN/MAS=99/1	○	0.7	0.9	21	63
	27(本発明)	AN/MAS=97/3	○	1.1	1.6	26	89
	28(本発明)	AN/MAS=95/5	△	1.3	2.2	34	96
	29(参考例)	AN/MAS=93/7	×	—	—	—	—

注) 紡糸性: 良好 ○ > △ > × 悪い

表 1 によれば、本発明の酸性コモノマーとの共重合体は、ANホモポリマー及び中性コモノマーの共重合体に比し、架橋反応（窒素増加量）及び加水分解（カルボキシル量）共に反応が進んでいることが解る。

- 5 また、実験 No. 13, 17, 21, 25, 29 については、紡糸性、即ち、凝固性が悪く、糸条を形成することが不可能であることが解る。

実施例 2

- 共重合体組成が AN/MA/MAS = 90/8/2 からなる 1.
10 5 d のアクリル系繊維を、常法の湿式紡糸により得た。紡糸性は良好であった。

- このアクリル系繊維を 51 mm にカットし、水加ヒドラジン濃度一定（ $\text{NH}_2\text{NH}_2 = 2\%$ ）で、98℃にて処理時間を変えて架橋処理を行った。一方、処理時間一定（1 時間）で、98℃にてヒド
15 ラジン濃度を変えて架橋処理を行った。

参考例として、前記表 1 の実験 No. 5 の繊維を用いた。

- ヒドラジン濃度が一定の場合についての処理時間と窒素増加量との関係を図 1 にグラフとして示す。また、ヒドラジン濃度を変えた場合についてのヒドラジン濃度と、架橋反応による窒素増加量の関
20 係を図 2 にグラフとして示す。

図 1 のグラフによれば、一定の架橋度（窒素増加量）を得るための時間は、本発明は参考例に比し、半分以下でよいことが解る。

- 図 2 のグラフによれば、一定の架橋度（窒素増加量）を得るための処理濃度は、本発明の場合、参考例に比し、半分以下の濃度でよ
25 いことが解る。

実施例 3

共重合体組成が AN/MA/IA = 94/4.5/1.5 からな

る 1. 5 d のアクリル系繊維を湿式紡糸によって得た。紡糸性は良好であった。

乾強度 = 8 g / d、乾伸度 = 10 % を有すこのアクリル系繊維を、ヒドラジン濃度 2 % + 炭酸ナトリウム 10 % の混合溶液中（浴比 5 1 : 10）で、98 °C × 1 時間処理して架橋アクリル系吸湿繊維を得た。

得られた架橋アクリル系吸湿繊維の特性を下記の表 2 に示す。

表 2

10	繊維度	乾強度	乾伸度	吸湿率	水膨潤度
	2. 8 d	2. 0 g / d	27 %	25 %	56 %

15 表 2 に示すように本発明の架橋アクリル系吸湿繊維の特性は非常に良好であった。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法により架橋処理・加水分解処理して得た架橋ア
20 クリル系吸湿繊維は、従来の酸性基を含まないか、或いは、その含有量が 1 % 未満の繊維に比較して、使用する処理液のヒドラジン濃度を減じることができ、又処理時間も大幅に短縮できる。更に好ましいことは、架橋処理後の処理液中の残存ヒドラジン濃度が、非常に低く、廃水のための中和処理が必要ないか、あるいは極少量の中和剤で処理するだけでよい。
25

請 求 の 範 囲

1. コモノマー成分として酸性基を有するコモノマーを1重量%以上乃至5重量%以内含むアクリロニトリル系共重合体からなる
5 アクリル系繊維に、ヒドラジン化合物による架橋処理及び炭酸ナトリウムによる加水分解処理を施すことを特徴とする架橋アクリル系吸湿繊維の製造方法。

2. コモノマー成分として酸性基を有するコモノマーを1重量%以上乃至5重量%以内含むアクリロニトリル系共重合体からなる
10 アクリル系繊維に、ヒドラジン化合物を用いて窒素含有量の増加が0.4～2.0%となるように架橋構造を導入し、且つカルボキシル基量が、0.6～4.0 mmol/gとなるようにコントロールして炭酸ナトリウムによる加水分解反応を行うことを特徴とする架橋アクリル系吸湿繊維の製造方法。

15 3. 前記酸性基を有するコモノマーが、カルボキシル基を有する化合物及びこれらの塩類、並びにスルホン酸基を有する化合物及びその塩類からなる化合物群から選ばれた1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の架橋アクリル系吸湿繊維の製造方法。

20 4. 20℃、65%RHにおける吸湿率が15%以上乃至50%以内、水膨潤度10%以上乃至100%以下であることを特徴とする請求項1で得られた架橋アクリル系吸湿繊維。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

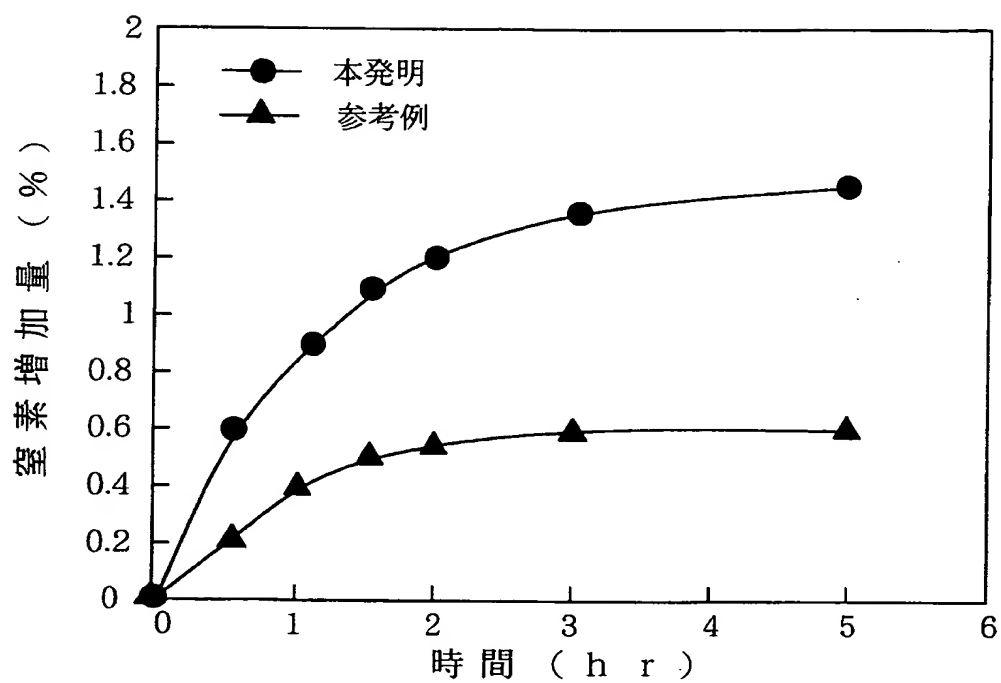
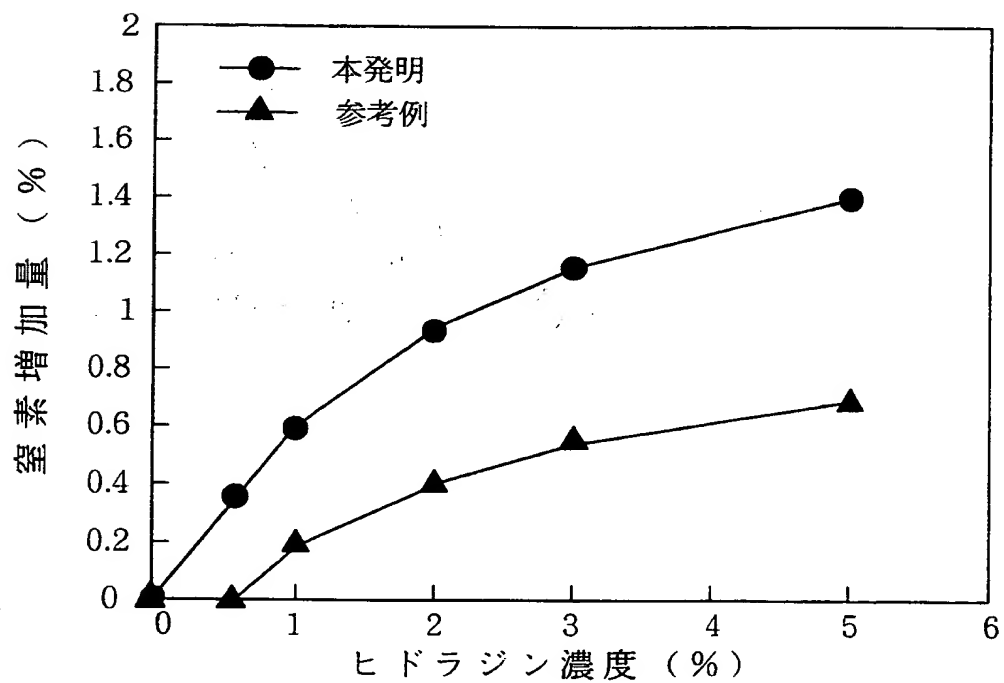


図2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Ict.Cl6 D06M13/338, 11/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Ict.Cl6 D06M11/00~13/535

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-325938, A (Japan Exlan Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims (Family: none)	1-4
E	JP, 11-81130, A (Toho Rayon Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 1999 (11.11.99)Date of mailing of the international search report
31 November, 1999 (31.11.99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
I c t. C1⁶ D06M13/338, 11/76

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
I c t. C1⁶ D06M11/00~13/535

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-325938, A (日本エクスラン株式会社), 10. 12月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-4
E	J P, 11-81130, A (東邦レーヨン株式会社), 26. 3月. 1999 (26. 03. 99), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11. 11. 99

国際調査報告の発送日 30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 中島庸子

電話番号 03-3581-1101 内線

4 S 8 4 1 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)